



**ACRYLATE BASE TWO-COMPONENT ADHESIVE CONTAINING VANADIUM
PHOSPHITE COMPOUND AND ADHESION OF TWO BASE MATERIALS USING THE
SAME**

Patent number: JP62185772
Publication date: 1987-08-14
Inventor: IMURE FUORUGO; JIYATSUKU FURANSOWA
Applicant: CIBA GEIGY AG
Classification:
- international: C09J4/00; C09J4/06; C09J4/00; C09J4/06; (IPC1-7):
C08F4/40; C09J3/00; C09J3/14
- european: C09J4/00; C09J4/06
**Application
number:** JP19870027054 19870207
**Priority number
(s):** CH19860000485 19860207

Also published as:

 EP0232226 (A2)
 EP0232226 (A3)

Report a data error here

Abstract not available for JP62185772

Abstract of corresponding document: **EP0232226**

The invention relates to compositions of two mixtures A and B which are separately storable at room temperature and polymerise on contact, of which mixture A contains a1) a vanadium phosphite compound, a2) a polymerisable vinyl compound, a3) optionally a polymer which is soluble in the mixture and a4) optionally an accelerant which is not active at room temperature, and mixture B contains b1) a peroxide curing agent, b2) a polymerisable vinyl compound, b3) optionally a polymer which is soluble in the mixture, and b4) optionally an accelerant; at least one of the mixtures must contain a polymer a3) or b3). The combined adhesive mixtures are suitable for preparing very strong adhesive bonds.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-185772

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和62年(1987)8月14日
C 09 J 3/14	J B Q	7102-4 J	
C 08 F 4/40	M E U	7167-4 J	
// C 09 J 3/00	J A Q	7102-4 J	審査請求 未請求 発明の数 3 (全13頁)

⑮ 発明の名称 亜リン酸バナジウム化合物を含む、アクリレートベース2成分接着剤及び該接着剤による二つの基材を接着する方法

⑯ 特 願 昭62-27054

⑰ 出 願 昭62(1987)2月7日

優先権主張 ⑱ 1986年2月7日 ⑲ スイス(CH) ⑳ 485/86-9

㉑ 発 明 者 イムレ フォルゴ スイス国, 4127 ビルスフェルデン, アム シュタウゼー 27/16

㉒ 発 明 者 ジャック フランソワ フランス国, 68330 ユネング, リュドウ ラバトワール 4

㉓ 出 願 人 チバーガイギー アク スイス国 バーゼル市 クリベック ストラーセ 141
チエンゲゼルシャフト

㉔ 代 理 人 弁理士 専 優 美 外2名

明 細 書

1 発明の名称

亜リン酸バナジウム化合物を含む、アクリレートベース2成分接着剤及び該接着剤による二つの基材を接着する方法

2 特許請求の範囲

(1) 混合物Aが

- a1) 亜リン酸バナジウム化合物、
- a2) 室温において気体でなく、そして極性基を有するビニル化合物モノマー、
- a3) 所望により、該混合物に可溶な熱可塑性樹脂又は弾性体、及び
- a4) 所望により、室温において不活性な促進剤

を含み、そして

混合物Bが

- b1) 室温において硬化剤として作用しない有機ペルオキシド又はヒドロペルオキシド、
- b2) 室温において気体でなく、そして極性基を有するビニル化合物モノマー、

b3) 所望により、該混合物に可溶な熱可塑性樹脂又は弾性体、

b4) 所望により、室温において不活性な促進剤

を含み、そして混合物の少なくとも一つが

a3) 又は b3) のポリマーを含むという条件を有し、

室温において別々に貯蔵可能で、そして接触時重合可能な2種の混合物A及びBからなる配合物。

- (2) a2) 又は b2) 成分のビニル化合物モノマーが少なくとも一つの次式I:



(式中、R¹は水素原子、メチル基又はエチル基を表わす。)で表わされる基を含むアクリルエステルから誘導されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の配合物。

- (3) アクリルエステルがポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリトリ-

ルテトラメタクリレート、ジメタクリレート、ビス-(エチレングリコール)-フタレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリレンイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物、並びにメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフルルメタクリレート及びジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレートからなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の配合物。

- (4) アクリルエステルが2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリレンイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物、並びにメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、

第三ブチルヒドロペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシド、ジ第三ブチルジペルフタレート、第三ブチルペルアセテート、第三ブチルペルベゾエート、ジベンゾイルペルオキシド又はメチルエチルケトンヒドロペルオキシドからなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の配合物。

- (7) 促進剤 a4) 又は b4) が第二又は第三有機アミンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の配合物。
- (8) 促進剤 a4) 又は b4) が N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-o-トルイジン又は N, N-ジメチルアニリンからなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の配合物。
- (9) 成分 a1) が亜リン酸バナジウムモノブチル化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の配合物。
- (10) 混合物 A が、混合物 A の全重量に基づいて、
- a1) 亜リン酸バナジウム化合物 0.1~1.0 重量

テトラヒドロフルフルルメタクリレート又はジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレートからなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の配合物。

- (5) a3) 及び b3) 成分の熱可塑性樹脂又は弾性体が、ポリアセタール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、(飽和又は不飽和) ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルローズエステル、ポリブタジエン、ポリイソブレン、又はスチレンとアクリレートの共重合体、スチレンとメタクリレートの共重合体、スチレンとブタジエンの共重合体、スチレンとイソブレンの共重合体、又はスチレン、ブタジエン及びアクリロニトリルの三元共重合体からなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の配合物。
- (6) 硬化剤 b1) がクメンヒドロペルオキシド、

を、

a2) ビニル化合物モノマー 70~95.9 重量% 及び

a3) 熱可塑性樹脂又は弾性体 4.0~2.0 重量% を含み、そして

混合物 B が、混合物 B の全重量に基づいて、

b1) 硬化剤 0.1~4.0 重量%、

b2) ビニル化合物モノマー 5.0~8.0 重量%、

b3) 熱可塑性樹脂又は弾性体 4.0~6.0 重量% 及び

b4) 促進剤 0.1~1.0 重量% を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の配合物。

(11) a) 混合物 A が

a1) 亜リン酸バナジウム化合物、

a2) 室温において気体でなく、そして極性基を有するビニル化合物モノマー、

a3) 所望により、該混合物に可溶な熱可塑性樹脂又は弾性体、及び

a4) 所望により、室温において不活性な促進剤

を含み、そして

混合物 B が

- b1) 室温において硬化剤として作用しない有機ペルオキシド又はヒドロペルオキシド、
- b2) 室温において気体でなく、そして極性基を有するビニル化合物モノマー、
- b3) 所望により、該混合物に可溶な熱可塑性樹脂又は弾性体、
- b4) 所望により、室温において不活性な促進剤

を含み、そして混合物の少なくとも一つが a3) 又は b3) のポリマーを含むという条件を有し、

室温において別々に貯蔵可能で、そして接触時重合可能な接着剤混合物の成分 A 及び B を互いに約 10 : 1 ないし 1 : 10 重量部の割合で混ぜ、そしてこの混合物を接着すべき二つの基材の表面のどちらか一方か又は両方に施用するか又は成分 A 及び B を約 10 : 1 ないし 1 : 10 重量部の割合で接着すべき表

面を有するビニル化合物モノマー、

- b3) 所望により、該混合物に可溶な熱可塑性樹脂又は弾性体、
- b4) 所望により、室温において不活性な促進剤

を含み、そして混合物の少なくとも一つが a3) 又は b3) のポリマーを含むという条件を有し、

室温において別々に貯蔵可能で、そして接触時重合可能な 2 種の混合物 A 及び B からなる配合物を用いる方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、接触したとき重合し、別々に貯蔵できる二種の混合物の混合物、表面を接着する方法及び該混合物の 2 成分接着剤としての使用に関するものである。

(従来技術・発明が解決しようとする問題点)

西ドイツ国特許公開第 2159922 号には、金属キレート錯体化合物を含む重合性ビニル成分

面の一つにそれぞれ施用し、

b) 上記両表面を互いに接触させ、

c) 所望により、その組み立て体を一緒にクランプし、そして

d) 該接着剤を室温又は高温で硬化させることにより二つの基材を接着する方法。

4. 二成分接着剤として、

混合物 A が

- a1) 亜リン酸バナジウム化合物、
- a2) 室温において気体でなく、そして極性基を有するビニル化合物モノマー、
- a3) 所望により、該混合物に可溶な熱可塑性樹脂又は弾性体、及び
- a4) 所望により、室温において不活性な促進剤

を含み、そして

混合物 B が

- b1) 室温において硬化剤として作用しない有機ペルオキシド又はヒドロペルオキシド、
- b2) 室温において気体でなく、そして極性基

を有するビニル化合物モノマー、
が、他に有機ペルオキシド又はヒドロペルオキシドを含むモノマー混合物と接触するまで、どのような重合活性も有しないことが開示されている。この先行技術の混合物は 2 成分接着剤として用いられ、そして、更に、添加剤例えば重合性結合剤又はアミンベースの促進剤を含むことができる。

該混合物は有気条件下だけでなく、非有気条件下においても硬化し、そして高接着強度の接着層を造る。

本発明者は、この型の 2 成分接着剤に用いられ、優れた接着強度の接着層を造る特別な金属キレート錯体を今見いだした。

本発明による接着剤の表面接着は優れているので、一般に接着改良剤を省くことができる。このことは、接着改良剤が、基材表面における腐食の問題を導くことがある酸基（アクリル酸又はメタクリル酸又は他の飽和若しくは不飽和カルボン酸）を含んでいるので、多くの施用に対して有利である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、

混合物 A が

- a1) 亜リン酸バナジウム化合物、
- a2) 室温において気体でなく、そして極性基を有するビニル化合物モノマー、
- a3) 所望により、該混合物に可溶な熱可塑性樹脂又は弾性体、及び
- a4) 所望により、室温において不活性な促進剤

を含み、そして

混合物 B が

- b1) 室温において硬化剤として作用しない有機ペルオキシド又はヒドロペルオキシド、
- b2) 室温において気体でなく、そして極性基を有するビニル化合物モノマー、
- b3) 所望により、該混合物に可溶な熱可塑性樹脂又は弾性体、
- b4) 所望により、室温において不活性な促進剤

ノジヒドロキシカルボン酸；(ポリ)ヒドロキシアシルアルキルアミン、モノヒドロキシアシルアルキルアミン；及び(ポリ)ヒドロキシアシルアルキルニトリル、特にモノヒドロキシアシルアルキルニトリルから誘導されるものである。

更に、また、アクリル酸エステルウレタン、尿素又はアクリルアミドを用いることが可能である。これらの化合物は、一般に、市販品として入手できるか、又は公知の方法により得ることができる。

好ましいビニル化合物モノマーの例は：

ポリエチレングリコールジメタクリレート (PEGDMA)、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート (4-EGDMA)、又はトリメチロールプロパントリメタクリレート (TRIM)、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、ジメタクリレートビス-(エチレングリコール)-フタレート、

を含み、そして混合物の少なくとも一つが a3) 又は b3) のポリマーを含むという条件を有し、

室温において別々に貯蔵可能で、そして接触時重合可能な2種の混合物 A 及び B からなる配合物に関するものである。

室温で気体でなく、そして極性基を有するビニル化合物モノマーは、例えば分子中にエーテル、エステル又はアミド結合を有する化合物を包含する。

好ましい a2) 及び b2) 成分は、特に、次式 I：



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はエチル基を表わす。)で表わされる基を少なくとも一つ含むアクリルエステルである。

式 I で表わされる基を少なくとも一つ有する適当なエステルは、特に、アクリル酸又はメタクリル酸をベースとし、そして脂肪族、環状脂肪族、脂環脂肪族、芳香脂肪族又は複素環脂肪族(多価)アルコール、好ましくは一価アルコール；(ポリ)ヒドロキシカルボン酸、特にモ

2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート (HPMA)、トリレンイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物、並びにメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート (GMA)、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEMA)、テトラヒドロフルフリルメタクリレート及びジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレートである。

a2) 及び b2) ビニル化合物モノマーとしてアクリル基又はメタクリル基を1個有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを用いることが特に非常に好ましい。

したがって、a2) 及び b2) 成分として2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリレンイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物、並びにメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレ

ート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート又はジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレートからなる群から選ばれるビニル化合物モノマー又はこのような化合物の混合物が好ましい。

更に、本発明の目的のためのモノマーとして好ましい他のビニル化合物は、例えばステレン、クロステレン若しくはジビニルベンゼンのような芳香族ビニル化合物、又は2-クロロ-1,3-ブタジエン及び2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンのようなブタジエンの極性誘導体である。一般に、前記のこれらのビニル化合物は、上記のエステル又はアミドの一つ又はそれ以上と一緒に用いる。

これらの追加のビニル化合物の割合は、一般に個々の混合物A又はBのビニルモノマーの全割合に基づいて多くて10~20重量多である。

重合性モノマー又はこれらのモノマーの混合物は室温で気体であっては行けない；したがっ

て、それらは液体、固体、半固体又はペーストであるべきである。

重合性モノマーは可溶性熱可塑性樹脂又は可溶性弾性体又はこれらのポリマーの混合物と一緒に混合物A又はBの少なくとも一つ中に存在する。該混合物の接着強度を増加させるためにこのような充てん剤を添加することは公知である。一般に、この型のポリマー充てん剤は極性基又は官能基を有していなければならない。これらは末端基として存在すること及び/又は分子構造に組み入れることができる。

好ましい熱可塑性樹脂又は弾性体は、ポリアセタール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリステレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、(飽和又は不飽和)ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルローズエステル、ポリブタジエン、ポリイソブレン、又はステレンとアクリレートのコーポリマー、ステレンとメタクリレートのコーポリマー、又はス

テレンとブタジエンのコーポリマー、又はステレンとイソブレンのコーポリマー、又はステレン、ブタジエン及びアクリロニトリルのターポリマーからなる群から選ばれるものである。

特に非常に好ましいa3)及びb3)ポリマーは、ニトリルゴム例えばポリサル社(Polysar)のKRNYAC[®]レンジのポリマー、官能基及び/又は極性基で停止したポリブタジエン-アクリロニトリルポリマー例えばグッドリッチ社(Goodrich)のHYCAR[®]レンジのポリマー、特にそれらのビニル停止グレード、又は変性1,2-ポリブタジエン例えばニッポンソーダ社のNISSE[®]PBレンジのポリマー、特にウレタン-、マレイン酸-、ヒドロキシル-又はカルボキシル-変性グレードである。

a3)及びb3)成分として有用な個々のポリマーは、すべての可能なビニル化合物に、無制限に可溶又は分散できるわけではない。意図した目的のために適当な混合物は熟練技術者による通常の実験によって決定することができる。

室温で硬化剤として作用しないベルオキシド又はヒドロベルオキシドは、特に、クメンヒドロベルオキシド、第三ブチルヒドロベルオキシド、ジ第三ブチルベルオキシド、ジ第三ブチルジベルフタレート、第三ブチルベルアセテート、第三ブチルベルベンゾエート、ジベンゾイルベルオキシド又はメチルエチルケトンヒドロベルオキシドである。クメンヒドロベルオキシドが特に非常に好ましい。

フリーラジカル重合の適当な有機促進剤a4)又はb4)は、たとえ当の接着剤成分を10℃で長期間(数週間又は数ヶ月間)貯蔵しても、混合物が目立つどんなゲル化も導かない。したがって促進剤の作用は、2成分を合わせたときだけ起きるべきである。

この型の促進剤の例は、少なくとも二つのアミノ基を有する脂肪族アミンとケトン、例えばジエチレントリアミンとイソブチルメチルケトン、又はトリエチレントトラミンとイソブチルケトンから誘導されるケタミン又は第二級若し

(は第三級有機アミン並びにアルジミンである。

特に好ましいa4)又はb4)成分は、第二級又は第三級有機アミン、特に芳香族第三アミンである。

非常に特に好ましいa4)又はb4)成分はN,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-o-トルイジン又はN,N-ジメチルアニリンであり、特にN,N-ジメチル-p-トルイジンである。

用いられる亜リン酸バナジウム成分a1)は、例えばアメリカ合衆国特許第3480561号及び第3652718号に不飽和ポリエステルを硬化させるために記載されている促進剤である。

特に好ましいのは、亜リン酸バナジウムモノアルキル、特に亜リン酸バナジウムモノブチルを用いることである。この化合物(ブタノールに溶解; V含量: 0.2%)はAkzo社から促進剤VN2として市販されている。

混合物A中の亜リン酸バナジウム化合物の割合は、全混合物に基づいて好ましくは0.1~1.0

び

a3)熱可塑性樹脂又は弾性体4.0~2.0重量%を含み、そして

混合物Bが、混合物Bの全重量に基づいて、

b1)硬化剤0.1~6.0重量%、

b2)ビニル化合物モノマー3.0~8.0重量%、

b3)熱可塑性樹脂又は弾性体4.0~6.0重量%及び

b4)促進剤0.1~1.0重量%を含む、

上記で定義した型の配合物を包含する。

接着剤、すなわち接着成分のどちらか一方又は両方が、更に、接着層の性質、接着時の取り扱い又は接着速度を更に改善することができる物質を含むことが好ましい。

これらは、特に下記の項の物質を含む(パーセントは混合物A及びBの合計に基づく)：

a) 架橋剤、0.1ないし1.0重量%、特に5重量%まで、すなわち、ジメタクリレート、例えば1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレ-

重量%である。混合物Aは好ましくは更に、ビニル化合物モノマーa2)を全混合物Aに基づいて7.0~9.5.9重量%含む。

混合物A中の熱可塑性樹脂又は弾性体の割合は好ましくはこの混合物に基づいて4.0~2.0重量%である。

混合物Bは好ましくは促進剤b4)を0.1~1.0重量%含む。この混合物中のペルオキシド硬化剤の割合は、好ましくは混合物Bに基づいて0.1~6.0重量%である。混合物B中のビニル化合物モノマーb2)の割合は好ましくは全混合物Bに基づいて3.0~8.0重量%である。

混合物B中の熱可塑性樹脂又は弾性体の割合は好ましくはこの混合物に基づいて4.0~6.0重量%である。

したがって、本発明は、好ましくは、

混合物Aが、混合物Aの全重量に基づいて、

a1)亜リン酸バナジウム化合物0.1~1.0重量%、

a2)ビニル化合物モノマー7.0~9.5.9重量%及

ト；ポリエチレンジグリコールジメタクリレート又はジビニルベンゼンのような数個の官能基を有する化合物、

b) 蒸発防止剤、0.1ないし1.0重量%、特に1ないし1.0重量%、例えば塩素原子を3.0~7.0重量%、特に5.0~6.0重量%有するクロロパラフィン。

これらの物質は未定の組み立て時間、すなわち接着剤又は接着成分を接着すべき表面へ施用してから、これらの表面を合わせるまでの時間を長くするのに役立つ。

c) 接着剤又は接着成分の自己寿命を長くするための安定剤(抗酸化剤)、0.1ないし1.0重量%、場合によりほんの0.1ないし2重量%、適するものは例えばヒドロキノン、キノン、(p-ベンゾキノン)又は2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール(Ionol)。

d) 接着促進剤、0.1ないし1.0重量%、特に2重量%まで、シランが適当で、例えばア-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラ

ン；

e) 接着作用を改善するためのエポキシ樹脂、
0.1ないし10重量部。ビスフェノールA又は環状脂肪族エポキシ樹脂をベースとする公知の液体エポキシ樹脂が好ましい；エポキシ樹脂は、促進成分a4)又はb4)が存在しないか、又はエポキシドの硬化を開始しない場合に、混合物AまたはBに加える。

f) 顔料、0.1ないし10重量部、接着剤又は接着成分を塗布した表面の意匠性を改善するために役立つ。無機又は有機顔料を用いることが可能である；

g) ポリアルキレン粉末、例えばポリエチレンの添加はポリアルキレンフィルムの接着の改善に役立つ。

接着は慣用の方法で行う。一般に、成分A及びBは、使用直前に混ぜる。2成分の混合比は臨界的ではなく、そして広い範囲内で変えることができる。したがって、10:1ないし1:10好ましくは2:1ないし1:2重量部の成

放置してもよい。

また、硬化は高温、例えば50ないし100℃で行うこともできる。

完全な硬化は硬化温度と接着剤の配合により、数分から数時間かかる。

混合物A及び/又はBを塗布する前、接着すべき表面を便利のために脱脂し、そしてもし必要ならば粗面にする。

したがって、本発明は、また、

- a) 接着剤混合物の成分A及びBを互いに約10:1ないし1:10重量部の割合で混ぜ、そしてこの混合物を接着すべき二つの基材の表面のどちらか一方か又は両方に施用するか又は成分A及びBを約10:1ないし1:10重量部の割合で接着すべき表面の一つにそれぞれ施用し、
- b) 上記両表面を互いに接着し、
- c) 所望により、その組み立て体を一緒にクランプし、そして
- d) 該接着剤を室温又は高温で硬化させること

分AとBの比で混ぜることにより満足できる結果を得ることができる。

好ましくは2種の成分A及びBは、施用直前に、おおよそ等しい重量部で混ぜ、次いで混合物を接着すべき表面のどちらか一方又は両方に施用する。

しかしながら、混合物A及びBは、また、接着すべき表面のそれぞれに別々に施用することもできる。更に、混合物A及びBの各々からフィルムを調製しこれを同様に別々に表面に施用することもできる。

この型の施用で塗布したワークは、実際に接着を行う前に、いくらかの時間（一般に数時間）開放しておくことができる。

しかしながら、この方法によるワーク上の接着フィルムの厚さは、その後の接着時の硬化を十分に確実にするため、500μmを超えるべきではない。

塗布した表面を合わせたのち、それらを一緒にクランプし、そして硬化させるために室温で

により二つの基材を接着する方法にも関するものである。

本発明は、更に、2成分接着剤として上記で定義した混合物の使用に関するものである。

接着するために適当な表面は、スチール、アルミニウム及び例えばマグネシウム及びケイ素とのアルミニウム合金、銅及びその合金のような金属の表面、いわゆるジクロメタル（亜鉛-クロム合金）の表面、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステルのような極性高分子材料の表面、ガラス繊維強化プラスチック、木材、ガラス、セラミックス及び紙の表面並びに塗膜を有する表面である。2成分系を用いると、接着は水中でも、例えばスチールをスチールに、又はコンクリートをスチールに、行うことができる。ポリアルキレン粉末を混合した、本発明の接着剤は、また、前処理を施したポリエチレンフィルムの接着に適當である。

接着剤又は接着成分は、また、二つの異なる物質、例えば金属と塗膜の接着に用いること

ができる。この目的のために、本発明の2成分系の一つの成分を用い、そして例えばポリエステルからなり、そして接着剤を塗布すべき、塗膜上に、フィルムを初めに作るために、この成分を用いることは、好都合である。この乾燥構造体は、室温でロールの形で貯蔵及び搬ぶことができ、そのとき、接着力は非常にゆっくり失うに過ぎない；冷蔵庫で貯蔵したとき、その初期接着力が数ヶ月維持される。次いで、この乾燥構造体を、第二成分を含む金属表面に施用する。これを経て室温又は高温で硬化及び接着する。

基材を有するかまたは基材のない接着フィルムは金属表面の接着に特に好都合である。接着フィルムは、接着すべきそして第2の成分を塗布した二表面の間に置き、これらの表面を互いに例えばクランプにより圧迫し、そしてそれらを室温で少なくとも15分間放置すると硬化する。

[実施例]

化させる。その後、引張りせん断強度(CTSS)を取り付け点を1.27cm/minの速度で離すことによりインストロン(Instrom)装置を用いて測定する。結果を表Ⅱに示す。

本発明を次の実施例により詳説する。データはすべて重量部に基づく。

実施例1～B：混合物Bの配合物の機能としてアルミニウムにおける引張りせん断強度

一般的作業方法

接着剤混合物A及びBをそれぞれ作る。このために、下記の表1に示した成分をガラス容器に入れ、そしてポリマーが均一に分散し、そして均一な配合物が形成するまで(2・3時間)、個々の混合物をかき混ぜ、そしてできるだけ少し加熱する。

接着剤を、引張りせん断応力を測ることにより試験する。このために、成分A及びBの等量混合物を互いに混ぜる。この混合物を脱脂した耐食性シート状金属片に施用する。接着装置において第二の耐食性シート状金属片を接着剤を塗布した部分の上に配置すると、 $2.54 \times 1.27 \times 0.127$ cm の接着部が得られる。接着部は強くクランプし、そして室温で24時間放置して硬

表1: 接着剤混合物の配合

実施例	成分 A				成分 B				
	V 錯体 (重量部)	モノマー (重量部)	ポリマー (重量部)	安定剤 (重量部)	アミン (重量部)	ペルオキシド (重量部)	モノマー (重量部)	ポリマー (重量部)	安定剤 (重量部)
1	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (05)	CHP (10)	DPM (939)	VBA (40)	Bk (01)
2	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (10)	CHP (20)	DPM (939)	VBA (40)	Bk (01)
3	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (20)	CHP (40)	DPM (939)	VBA (40)	Bk (01)
4	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (05)	CHP (10)	DPM (584)	PB (40)	Bk (01)
5	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (10)	CHP (20)	DPM (569)	VBA (40)	Bk (01)
6	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (20)	CHP (40)	DPM (539)	VBA (40)	Bk (01)
7	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (20)	CHP (40)	DPM (539)	VBA (40)	Bk (01)
8	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (10)	CHP (20)	HEMA (584)	VBA (40)	Bk (01)
9	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (20)	CHP (40)	HEMA (584)	VBA (40)	Bk (05)

表1: 接着剤混合物の配合 (続き)

実施例	成分 A				成分 B				
	V 錯体 (重量部)	モノマー (重量部)	ポリマー (重量部)	安定剤 (重量部)	アミン (重量部)	ペルオキシド (重量部)	モノマー (重量部)	ポリマー (重量部)	安定剤 (重量部)
10	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (10)	CHP (20)	THFMA (584)	VBA (40)	Bk (02)
11	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (20)	CHP (40)	THFMA (584)	VBA (40)	Bk (02)
12	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (10)	CHP (20)	TRIM (584)	VBA (40)	Bk (02)
13	VN2 (394)	HEMA (8463)	NK (1133)	Bch (01)	TD (20)	CHP (40)	TRIM (584)	VBA (40)	Bk (02)

V 錯体の略語

VN2: ブタノールに溶かした亜リン酸バナジウム
モノブチル (重量は溶液に基づく; V 含量
: 0.2%)

ペルオキシドの略語

CHP: クメンヒドロペルオキシド

ポリマーの略語

NK: ニトリルゴム (KRYNAC[®] 1422 H83)
VBA: ビニル停止ブタジエン-アクリロニトリル
ポリマー (HYCAR[®] VTBN 1300 K 23)
PB: 変性 1, 2-ポリブタジエン
(Nisso[®] PB TE 2000)

安定剤の略語

Bch: p-ベンゾキノン
Bk: 2, 6-ジ第三ブチルクロソール

アミンの略語

TD: N, N-ジメチル-p-トルイジン

モノマーの略語

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
DPM: ジシクロペンチルオキシエチルメタクリレート
THFMA: テトラヒドロフルフリルメタクリレート
TRIM: トリメチロールプロパントリメタクリレート

表Ⅱ：混合物 B の配合物の機能としてアルミニウム上の引張りせん断強度 (CTSS)

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CTSS (N/mm ²)	11	11	14	17	17	20	20	16	18	20	22	9	10

実施例 14~24：混合物 A の配合物の機能としてアルミニウムにおける引張りせん断強度

一般的な作業方法は前記のとおりであり、そして表Ⅲの成分を混合する。その後、引張り強度を測定する（硬化：室温で 24 時間）。結果を表Ⅳに示す。

表Ⅲ：接層混合物の配合

実施例	成 分 A		成 分 B				
	V 錯体 (重量部)	モノマー (重量部)	アミン (重量部)	ペルオキシド (重量部)	モノマー (重量部)	ポリマー (重量部)	安定剤 (重量部)
14	VN2 (2)	HEMA (98)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)
15	VN2 (4)	HEMA (96)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)
16	VN2 (6)	HEMA (94)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)
17	VN2 (2)	DPM (98)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)
18	VN2 (4)	DPM (96)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)
19	VN2 (6)	DPM (94)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)
20	VN2 (2)	THFMA (98)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)
21	VN2 (4)	THFMA (96)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)
22	VN2 (2)	GMA (98)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)

表Ⅳ：（続き）

実施例	成 分 A		成 分 B				安定剤 (重量部)
	V 錯体 (重量部)	モノマー (重量部)	アミン (重量部)	ペルオキシド (重量部)	モノマー (重量部)	ポリマー (重量部)	
23	VN2 (4)	GMA (96)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)
24	VN2 (6)	GMA (96)	TD (19)	CHP (383)	DPM (5589)	VBA (3828)	BK (01)

略語：表Ⅰ参照

GMA：グリシジルメタクリレート

表Ⅴ：混合物Aの配合物のアルミニウムにおける引張りせん断強度（CTSS）

実施例 No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
CTSS (N/mm ²)	17	19	18	8	5	6	5	4	12	15	16

実施例 25～27：Al/Al 接着層の引張りせん断強度

一般的作業方法は前記のとおりであり、そして混合物A及びBを作る（表Ⅴ）。引張りせん断強度は実施例25が22N/mm²、実施例26が22N/mm²及び実施例27が16N/mm²であることがわかる。

表 V :

実施例	成 分 A				成 分 B				
	V 錯 体 (重量部)	モノマー (重量部)	ポリマー (重量部)	安定剤 (重量部)	アミン (重量部)	ペルオキシド (重量部)	モノマー (重量部)	ポリマー (重量部)	安定剤 (重量部)
25	VN2 (40)	HEMA(859)	NK (10)	Bch (0.1)	TD (20)	CHP (40)	HEMA(584)	VBA (40)	BK (0.2)
26	VN2 (40)	HEMA(859)	NK (10)	Bch (0.1)	TD (1.9)	CHP (385)	DPM(5589)	VBA (38 28)	BK (0.1)
27	VN2 (40)	HEMA(829)	NK (13)	Bch (0.1)	—	CHP (385)	DPM(3017)	VBA (64)	BK (0.1)

略語：表 I 参照

実施例 28～35：接着剤混合物の性質に対する
促進剤成分 a 4) 又は b 4) の効
果

一般的な作業方法は上記のとおりであり、そ
して接着剤混合物 A 及び B 並びにこれらの混合
物からの接着層を作る（表 VI の配合物）。接着
層の引張りせん断強度（室温で硬化 24 時間後）
及び当の混合物のゲル化時間を測定する。

結果を表 VII に示す。

表 VI : 層着剤混合物の配合

実施例	成 分 A					成 分 B				
	V 錯 体 (重量部)	モノマー (重量部)	ポリマー (重量部)	安定剤 (重量部)	アミン (重量部)	ペルオキッド (重量部)	モノマー (重量部)	ポリマー (重量部)	安定剤 (重量部)	アミン (重量部)
28	VN2 (40)	HEMA (86)	NK (10)	Bch (0.1)	—	CHP (50)	HEMA (55)	VBA (40)	Bk (0.1)	—
29	VN2 (40)	HEMA (86)	NK (10)	Bch (0.1)	TD (20)	CHP (50)	HEMA (55)	VBA (40)	Bk (0.1)	—
30	VN2 (40)	HEMA (84)	NK (10)	Bch (0.1)	—	CHP (50)	HEMA (53)	VBA (40)	Bch (0.1)	TD (20)
31	VN2 (40)	HEMA (84)	NK (10)	Bch (0.1)	TD (20)	CHP (50)	HEMA (53)	VBA (40)	Bch (0.1)	TD (20)
32	VN2 (40)	HEMA (86)	NK (10)	Bch (0.1)	—	CHP (50)	HEMA (53)	VBA (40)	Bk (0.1)	TD (20)
33	VN2 (40)	HEMA (84)	NK (10)	Bch (0.1)	TD (20)	CHP (50)	HEMA (53)	VBA (40)	Bk (0.1)	TD (20)
34	VN2 (40)	HEMA (86)	NK (10)	Bch (0.1)	—	CHP (50)	HEMA (95)	—	Bch (0.1)	TD (20)
35	VN2 (40)	HEMA (84)	NK (10)	Bch (0.1)	TD (20)	CHP (50)	HEMA (95)	—	Bch (0.1)	TD (20)

略語：表 I 参照

表 VII : アルミニウムにおける引張りせん断強度及び個々の層着層のゲル化時間

実施例 No.	28	29	30	31	32	33	34	35
CTSS (N/mm^2)	8	16	18	17	19	18	4	12
ゲル化時間 1) (min. 及び sec.)	7' 30"	4'	3' 20"	5'	5'	2' 20"	3' 14"	1' 54"

1) 層着層をもはや手で破壊できない時間。